

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-363127
(P2002-363127A)

(43)公開日 平成14年12月18日(2002.12.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 0 7 C 51/41		C 0 7 C 51/41	4 G 0 7 7
B 2 2 F 1/00		B 2 2 F 1/00	Z 4 H 0 0 6
	1/02	1/02	B 4 K 0 1 8
C 0 7 C 51/43		C 0 7 C 51/43	
53/10		53/10	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-168701(P2001-168701)

(22)出願日 平成13年6月4日(2001.6.4)

(71)出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72)発明者 長澤 浩

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

(74)代理人 100091498

弁理士 渡邊 勇 (外3名)

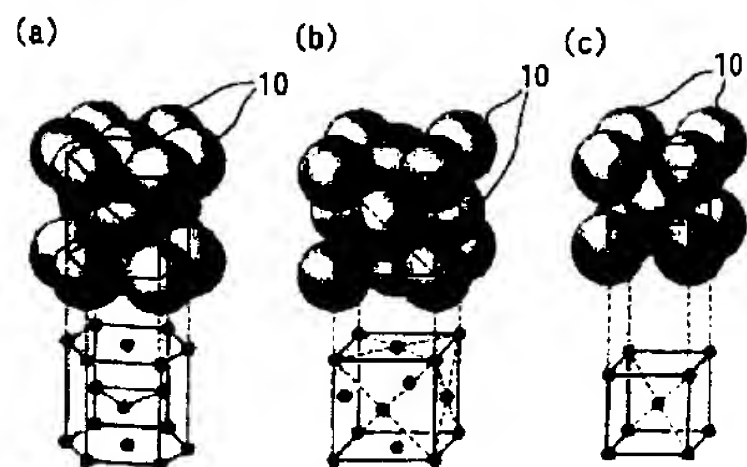
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合金属超微粒子三次元超結晶及びその製造方法、並びに製造装置

(57)【要約】

【課題】 複合金属超微粒子から構成される三次元超結晶、及びこの三次元超結晶を工業的規模で安定に作製できるようにした製造方法並びに製造装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 有機化合物からなる殻と金属からなる核から形成され、粒子径の揃った複合金属超微粒子10を基本構成要素として構成され、たとえば六方最密構造、面心立方最密構造または体心立方構造をもつことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機化合物からなる殻と金属からなる核から形成された粒子径の揃った複合金属超微粒子を基本構成要素として構成された複合金属超微粒子三次元超結晶。

【請求項2】 金属成分が、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pd、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、V、Cr、Mn、Y、Zr、Nb、Mo、Ca、Sr、Ba、Sb及びBiの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の複合金属超微粒子三次元超結晶。

【請求項3】 有機化合物からなる殻と金属からなる核から形成された粒子径の揃った複合金属超微粒子を溶媒中に分散させ、この溶媒の温度を徐々に低下させて前記複合金属超微粒子の結晶を成長させることを特徴とする複合金属超微粒子三次元超結晶の製造方法。

【請求項4】 有機化合物からなる殻と金属からなる核から形成された粒子径の揃った複合金属超微粒子を溶媒中に分散させ、この溶媒を徐々に乾燥させて前記複合金属超微粒子の結晶を成長させることを特徴とする複合金属超微粒子三次元超結晶の製造方法。

【請求項5】 有機化合物からなる殻と金属からなる核から形成された粒子径の揃った複合金属超微粒子を分散させた溶媒を保持する溶媒タンクと、前記複合金属超微粒子の結晶が成長するように、前記溶媒タンク内の溶媒の温度を制御する温度制御装置、または溶媒の乾燥を制御する乾燥制御装置の少なくとも一方を有することを特徴とする複合金属超微粒子三次元超結晶の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複合金属超微粒子三次元超結晶及びその製造方法、並びに製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】三次元超結晶とは、例えば直径10nm程度の超微粒子を構成要素として、あたかも原子を構成要素とする結晶と同様な格子構造を持つ構成物を指す。三次元超結晶は、一般に知られている原子同士が原子間力で結合した原子結晶（例えば、鉄）、イオンが電気的な相互作用で結合したイオン結晶（例えば、NaCl）、分子が分子間力で結合した分子結晶（例えばグラニュー糖）の各結晶とは異なり、粒子と粒子の間の弱い相互作用により結合され、そのため特異な特性を示すと思われるが、現時点ではどのような特性を持つかは明らかにされていない。

【0003】これまでに一般に三次元超結晶としては、炭素フラーレンからなる超結晶やシリカゲルから構成さ

れる超結晶等がある。これらは何れも炭素やシリカなど単一成分からなる超粒子から構成された超結晶である。

【0004】これに対し、粒子径の揃った有機化合物からなる殻と金属からなる核から形成された複合金属超微粒子を基本構成要素として構成された超構造は、これまで二次元配列構造膜、及びそれを数層重ねた構造が知られている。しかしながら、真の立体結晶は知られておらず、特に、二次元構造では形成されない体心立方格子構造は知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】三次元超結晶は、ナノサイズ構造物の基本技術の一つとして、電子デバイスや光デバイスなどへの応用素材として有望である。特に、有機化合物からなる殻と金属からなる核から形成された複合金属超微粒子を基本構成要素として構成された超構造は、その殻を構成する有機層が金属からなる核を一定の距離で離す構造であるため、結果として超格子構造物を形作る。これにより、これまで製作が困難であった、X線などの波長域電磁波に対する反射材、屈折材及びフィルター素材として極めて有望な素材である。また、格子間を形成する有機層構造を工夫することにより、特定の粒子間に回路を形成することが可能になり、ナノサイズデバイスを形成することが容易になる。このように、複合金属超微粒子から構成される三次元超結晶は、各種のデバイスを形成するのに必要であり、更に新たな技術が切望されている。

【0006】本発明は上記事情に鑑みて為されたもので、複合金属超微粒子から構成される三次元超結晶、及びこの種の三次元超結晶を工業的規模で安定に製造できるようにした製造方法並びに製造装置を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、有機化合物からなる殻と金属からなる核から形成された粒子径の揃った複合金属超微粒子を基本構成要素として構成され、たとえば六方最密構造、面心立方最密構造または体心立方構造をもつ複合金属超微粒子三次元超結晶である。この三次元超結晶は、例えば、10層以上の立体構造をもつ複合金属超微粒子からなる。

【0008】請求項2に記載の発明は、金属成分が、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pd、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、V、Cr、Mn、Y、Zr、Nb、Mo、Ca、Sr、Ba、Sb及びBiの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の複合金属超微粒子三次元超結晶である。この金属成分は、金属一種、混合物、或いはこれらの金属の合金等のあらゆる状態を包含する。

【0009】請求項3に記載の発明は、有機化合物からなる殻と金属からなる核から形成された粒子径の揃った

複合金属超微粒子を溶媒中に分散させ、この溶媒の温度を徐々に低下させて複合金属超微粒子の結晶を成長させることを特徴とする複合金属超微粒子三次元超結晶の製造方法である。これにより、複合金属超微粒子の温度差による溶媒中への溶解度類似の分散度差を利用して複合金属超微粒子の結晶を成長させることができる。

【0010】請求項4に記載の発明は、有機化合物からなる殻と金属からなる核から形成された粒子径の揃った複合金属超微粒子を溶媒中に分散させ、この溶媒を徐々に乾燥させて複合金属超微粒子の結晶を成長させることを特徴とする複合金属超微粒子三次元超結晶の製造方法である。これにより、複合金属超微粒子を分散した溶媒の乾燥による複合金属超微粒子の析出現象を利用して複合金属超微粒子の結晶を成長させることができる。

【0011】請求項5に記載の発明は、有機化合物からなる殻と金属からなる核から形成された粒子径の揃った複合金属超微粒子を分散させた溶媒を保持する溶媒タンクと、前記複合金属超微粒子の結晶が成長するように、前記溶媒タンク内の溶媒の温度を制御する温度制御装置、または溶媒の乾燥を制御する乾燥制御装置の少なくとも一方を有することを特徴とする複合金属超微粒子三次元超結晶の製造装置である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明の複合金属超微粒子三次元超結晶は、複合金属超微粒子を基本構成要素として構成され、六方最密構造、面心立方最密構造または体心立方構造などの結晶構造をもつ。図1にこれらの結晶構造を示す。たとえば、六方最密構造をもつ複合金属超微粒子三次元超結晶は、図1(a)に示すように、六角柱の各頂点と六角面の中心の各7カ所、及びこれらに挟まれた位置の3箇所の計17カ所に基本構成要素としての複合金属超微粒子10が配置されている。また、面心立方最密構造をもつ複合金属超微粒子三次元超結晶は、図1(b)に示すように、立方体の各頂点と各面の中心の計14カ所に基本構成要素としての複合金属超微粒子10が配置されている。更に、体心立方構造をもつ複合金属超微粒子三次元超結晶は、図1(c)に示すように、立方体の各頂点と立方体の中心の計9カ所に基本構成要素としての複合金属超微粒子10が配置されている。

【0013】基本構成要素としての複合金属超微粒子10は、図2に示すように、有機化合物からなる殻12とその中に単結晶若しくは多結晶体金属が析出した核(コア)14とから形成された核構造を持つもので、この核14の粒子径Dの平均は、通常1~10nm程度である。この粒子径Dの平均は、最終製品の用途等により変更することができる。

【0014】前記殻12を形成する有機化合物としては、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、デカン酸、ラウレン酸、吉草酸な

どの脂肪酸、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、パルミチルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコールあるいは炭素数2~18のアルカンチオール、メルカプトコハク酸などが挙げられる。この有機化合物としては、何らかの形で核14を形成する金属と結合できるものが使用でき、各種界面活性剤のように、何らかの形で核14の表面に付着するものであってもよい。つまり、核14を形成する金属を保護し安定に孤立させ得るものであればよい。

10 【0015】金属成分は、上記金属有機化合物に由来するものであれば特に制限されないが、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pd、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Au、V、Cr、Mn、Y、Zr、Nb、Mo、Ca、Sr、Ba、Sb及びBiの少なくとも1種であることが好ましい。金属成分としては、これらの金属一種、混合物、或いはこれらの金属の合金等のあらゆる状態を包含する。複合金属超微粒子10における金属成分の比率は、適宜設定できるが、通常は50~90重量%程度である。

20 【0016】複合金属超微粒子10は、例えば金属有機化合物を、空気を遮断した不活性ガス雰囲気下において、その金属有機化合物の分解開始温度以上、かつ、完全分解温度未満の温度範囲内で加熱することによって作製することができる。この金属有機化合物としては、特にその種類は制限されず、前記で挙げたものを使用することができる。これらの中でも、特にオレイン酸塩、パラトルイル酸塩、ステアリン酸塩、n-ドデカン酸塩、金属エトキシド、金属アセチルアセトネート等が好ましい。

30 【0017】複合金属超微粒子10は、水溶液中で金属イオンを水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤を用いて還元し、その際にメルカプトコハク酸を用いて複合化して作製しても良い。更に、ヘリウムガス中で金属蒸気を蒸発させて作製する、いわゆるガス中蒸発法で作製しても良い。以上のように、複合金属超微粒子10は、上記の何れの方法で作製しても良いが、粒径分布が15%以下の範囲で揃っていて、溶媒中に安定に分散するものである必要がある。

40 【0018】図3に、前述の複合金属超微粒子10を使用した三次元超結晶の製造例を示す。まず、複合超微粒子、例えば金属として銀を用いた複合銀超微粒子を、所定の温度の溶媒、例えば65℃のn-ドデカン中に所定の濃度で分散させる。そして、この溶媒(n-ドデカン)の温度を、例えば5℃/hの割合で徐々に低下させ、溶媒の温度を最終的に、例えば30℃まで低下させる。これにより、三次元超結晶を発生させ成長させることができる。

50 【0019】複合金属超微粒子は、いわゆる溶解度と同

じように溶媒に対する溶解度は明確ではないが、安定分散度が認められる場合がある。例えば、ステアリン酸で被覆された平均粒径5 nmの銀複合超微粒子の場合、60℃のトルエン100 ml中に約20 g安定して分散する。この場合、温度が30℃に下がると、10 g程度しか安定して分散しない。従って、温度を上げた溶剤中に安定に分散できるだけの複合超微粒子を分散させておいて、溶媒の温度を緩やかに低下させることにより、温度差による溶媒中への溶解度類似の分散度差を利用して複合金属超微粒子三次元超結晶の作製することができる。この際、針状の構造物に種となる超結晶を付けておくことで、大きな超結晶を得ることもできる。

【0020】図4は、三次元超結晶の他の製造例を示すもので、これは、複合超微粒子、例えば金属として銀を用いた複合銀超微粒子を、所定の温度の溶媒、例えば65℃のトルエン中に所定の濃度で分散させ、この溶媒（トルエン）を、例えば5%/hの割合で徐々に乾燥させ、溶媒の量を最終的に、例えば30%まで低下させ、これにより、三次元超結晶を発生させ成長させるようにしている。

【0021】このように、複合金属超微粒子を、目的に応じた溶媒中に濃厚に分散しておき、溶媒を徐々に乾燥させ過飽和状態を現出させることにより、超結晶を成長させることもできる。

【0022】図5は、この三次元結晶の製造装置の一例を示す。これは、溶媒を保持する溶媒タンク16と、この溶媒タンク16内に保持した溶媒の温度を精密に制御する温度制御装置18と、溶媒タンク16内の圧力を制御して溶媒の乾燥を制御する乾燥制御装置としての減圧装置20とを備えている。そして、溶媒タンク16内に保持した溶媒の液面付近まで達する針22が備えられ、この針22の先端（下端）に複合超微粒子三次元超結晶からなる種結晶24を取付けることで、この種結晶24に三次元超結晶を成長させるようになっている。

【0023】この例によれば、溶媒タンク16内に複合金属超微粒子を分散させた溶剤を保持し、針22の先端（下端）に複合超微粒子三次元超結晶からなる種結晶24を取付けた状態で、前述のように、溶媒の温度を徐々に低下させるか、または溶媒を徐々に乾燥させることで、三次元超結晶を成長させることができる。

【0024】（実施例1）ミリスチン酸銀を用いて作製した複合銀超微粒子を用いて体心立方格子構造をもつ複合銀超微粒子三次元超結晶を作製した。まず、原料としてミリスチン酸を用い、水酸化ナトリウムによりケン化後、硝酸銀と反応させてミリスチン酸銀を作製し、析出したミリスチン酸銀を吸引濾過器で濾別した後、乾燥機を用いて乾燥した。

【0025】このようにして得られたミリスチン酸銀100 gを秤量し、これを容量500 mlのナス型フラスコに投入し窒素気流下（流量100 ml/min）でマ

ントルヒーターを用いて加熱した。加熱温度は250℃とし、この温度で4時間保持した。加熱に伴って白色のミリスチン酸銀は、はじめに溶解し、その後加熱分解して変性し、徐々に変色して最終的には紫色になった。得られた試料を精製して複合金属超微粒子粉末を得た。この複合金属超微粒子粉末40 gを、図5に示す溶媒タンク16内に保持した65℃に暖めたn-ドデカン中に分散させた。

【0026】30分間安定に保持した後、予め作製しておいた種結晶（体心立方格子構造超微粒子）24を針22の先に付けて溶媒の液面近くに配置し、毎時5℃の条件で30℃まで温度を低下させた。これにより、体心立方構造をもつ複合銀超微粒子三次元超結晶が形成され、容器の底部の一部には六方最密構造と面心立方最密構造をもつ複合銀超微粒子三次元超結晶も形成された。

【0027】この時に得られた凝集物をシリコン基板上にサンプリングし、HRSEM（日立製作所製、SEM S-5000）で観察した。図6（a）及び（b）は、このHRSEM写真のコピーである。この写真から観察される結果からみて、これらの塊は1~3 μm程度の大きさの島状構造をしている。

【0028】これらの島状構造を拡大して綿密に観察すると、数ナノの粒子の規則配列が認められる。更に高分解で見ると、図7に示すように、領域Aに示される超微粒子が4回対称配列しているところと、領域B及びB'のように、3回対称の最稠密構造をとって配列している様子が確認できる。

【0029】また、領域BとB'の境目には、同じ3回対称の最稠密構造ではあるが、階段状に見えるステップが認められ、三次元積層構造になっていることが判る。従って、粒径5 nmの銀超微粒子の配列積層構造は、実施の凝集物が1~3 μm程度の島状構造であることから、数10層以上の三次元的大きさを持った、いわゆる超構造であることが推定される。

【0030】（実施例2）ガス中蒸発法を用いて作製した複合金超微粒子を用いて六方最密構造をもつ複合金超微粒子三次元超結晶を作製した。まず、2×10³パスカルのアルゴンガス中で電子ビームを用いて金を蒸発させ、この金蒸気をタービネオール蒸気と共にトラップに導き非イオン界面活性剤を用いて安定化させて界面活性剤安定化複合金超微粒子を作製した。

【0031】この、複合金超微粒子粉末40 gを、図5に示す溶媒タンク16で保持した65℃に暖めたトルエン中に分散させた。30分間安定に保持した後、毎時5℃の条件で30℃まで温度を低下させたところ、容器の底部に六方最密構造をもつ複合金超微粒子三次元超結晶が形成された。なおこの一部には面心立方最密構造および体心立方格子構造をもつ複合金超微粒子三次元超結晶も形成された。

【0032】（実施例3）アルカンチオールを用いて安

定化させた複合金超微粒子を用いて体心立方格子構造をもつ複合金超微粒子三次元超結晶を作製した。先ず、塩化金酸にクエン酸を加え加熱還元し、得られた金超微粒子に C_{18} のアルカンチオールを加え安定化させた複合金超微粒子を作製した。この複合金超微粒子をアセトンに分散させ、緩やかに乾燥させた。乾燥した後、反応容器の底部に六方最密構造、面心立方最密構造および体心立方構造からなる複合金超微粒子三次元超結晶の多結晶体が形成された。

【0033】(実施例1) ミリスチルアルコールを用いて作製した複合銀超微粒子を用いて体心立方格子構造をもつ複合銀超微粒子三次元超結晶を作製した。先ず、酢酸銀50gとミリスチルアルコール100gを容量500mlのナス型フラスコに投入し窒素気流下(流量100ml/min)でマントルヒーターを用いて加熱した。加熱温度は200℃とし、この温度で1時間保持した。加熱に伴って白色のミリスチルアルコールが溶融し、急激に酢酸銀と反応し変色して最終的には紫色になった。得られた試料を精製して複合銀超微粒子粉末を得た。

【0034】この、複合銀超微粒子粉末40gを、図5に示す溶媒タンク16で保持した65℃に暖めたトルエン中に分散させた。30分間安定に保持した後、予め作製しておいた種結晶(六方最密構造超微粒子)24を針22の先に付けて、溶媒の液面近くに配置し、温度を保ったまま、5%/hの割合で徐々に乾燥させ、溶媒を30%まで低下させた。大きさ5mm角程度の大きな複合銀超微粒子三次元超結晶が形成された。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、少なくとも10層以上の立体構造を持つ複合金超微粒子からなる六方最密構造、面心立方最密構造または体心立方構造などの複合金超微粒子三次元超結晶を工業的に安定して得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の複合超微粒子三次元超結晶の結晶構造を示す図である。

【図2】本発明に使用される複合金超微粒子の構造を模式的に示す図である。

【図3】本発明の実施の形態の超結晶の製造例を示すブロック図である。

【図4】本発明の実施の形態の超結晶の他の製造例を示すブロック図である。

【図5】本発明の実施の形態の超結晶の製造装置の概略を示す図である。

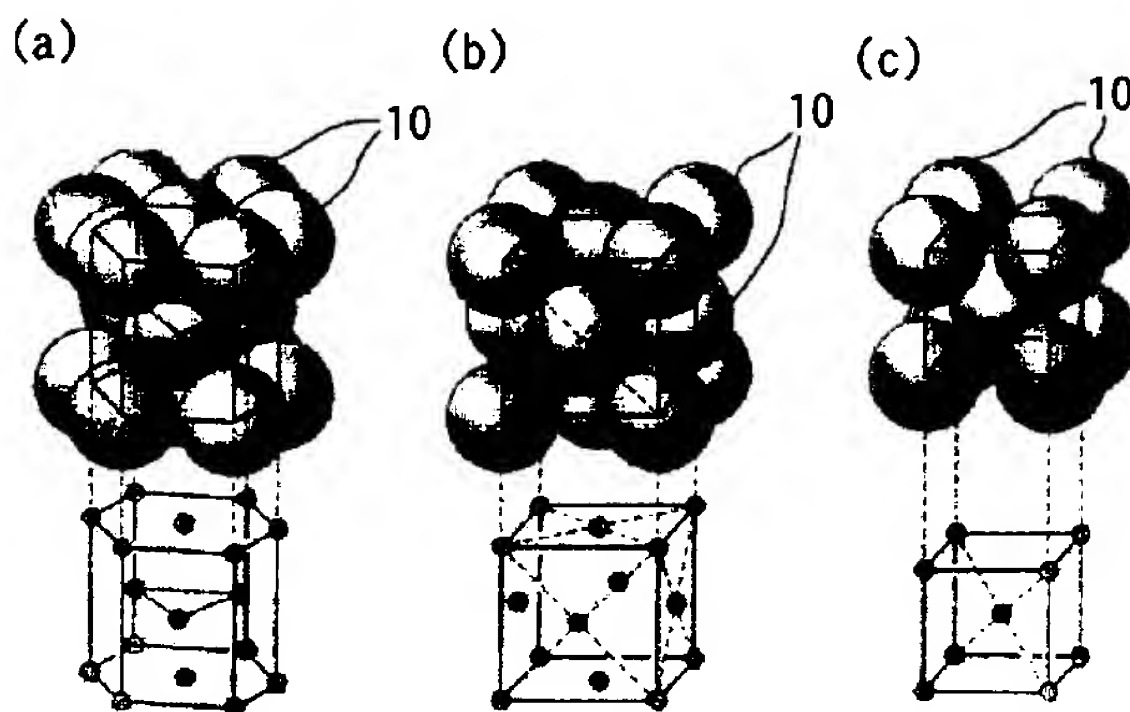
【図6】実施例1で得られた複合銀超微粒子三次元超結晶のSEM写真のコピーである。

【図7】実施例1で得られた複合銀超微粒子三次元超結晶の更に高分解したSEM写真のコピーである。

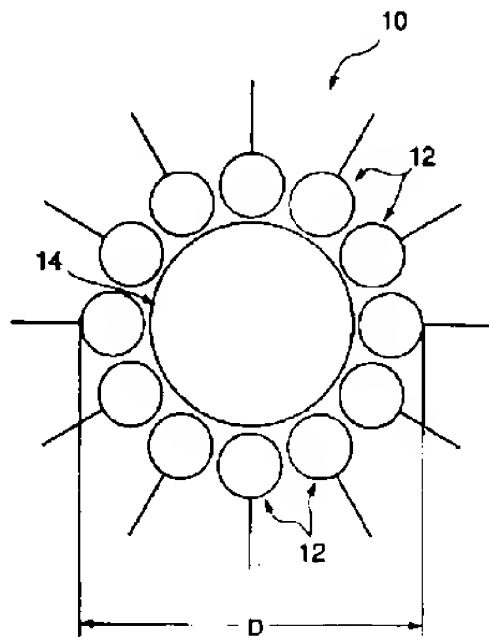
【符号の説明】

- 10 複合金超微粒子
- 12 殻
- 14 核
- 16 溶媒タンク
- 18 温度制御装置
- 20 減圧装置(乾燥制御装置)
- 22 針
- 24 種結晶

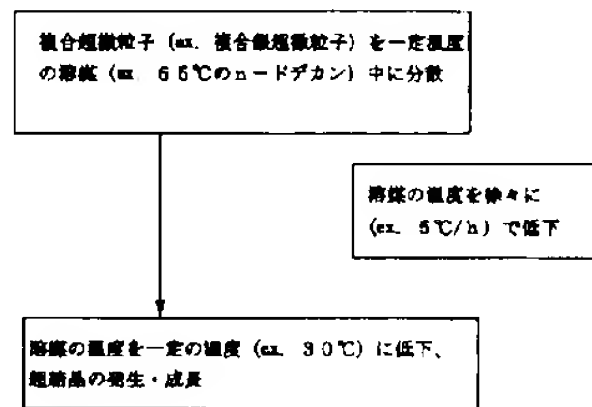
【図1】



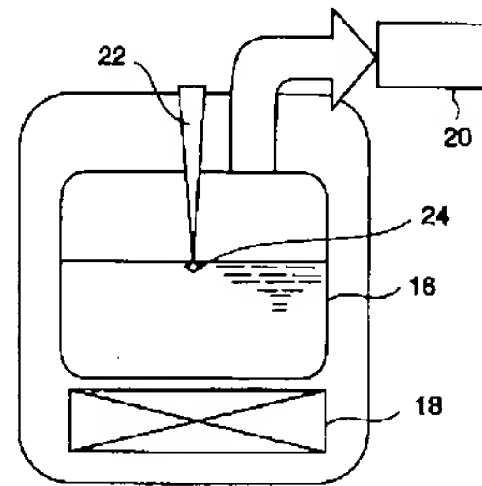
【図2】



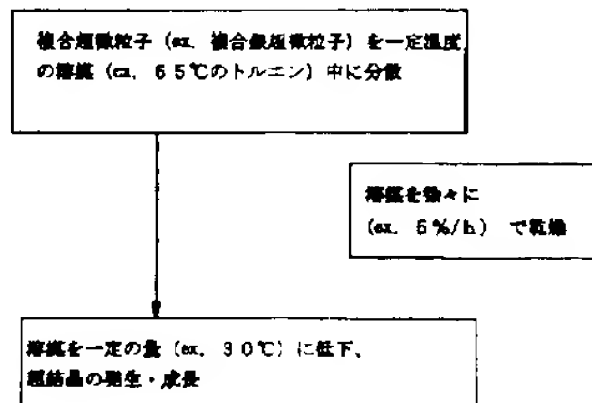
【図3】



【図5】

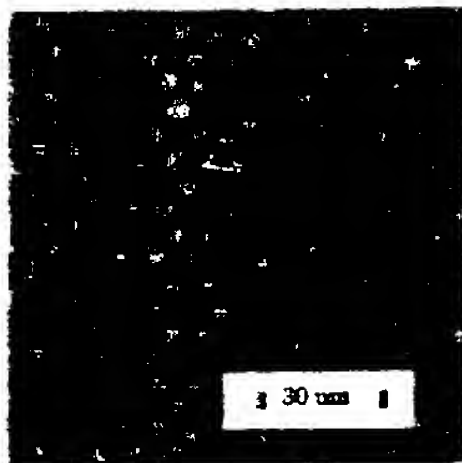


【図4】

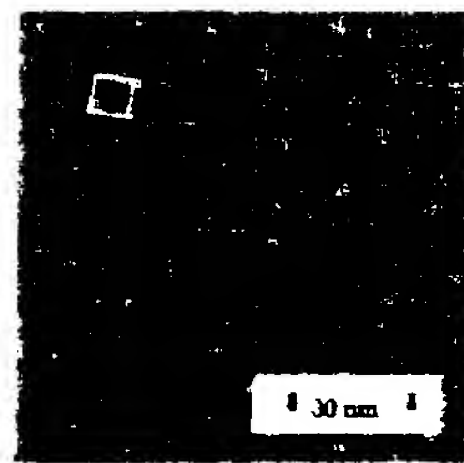


【図6】

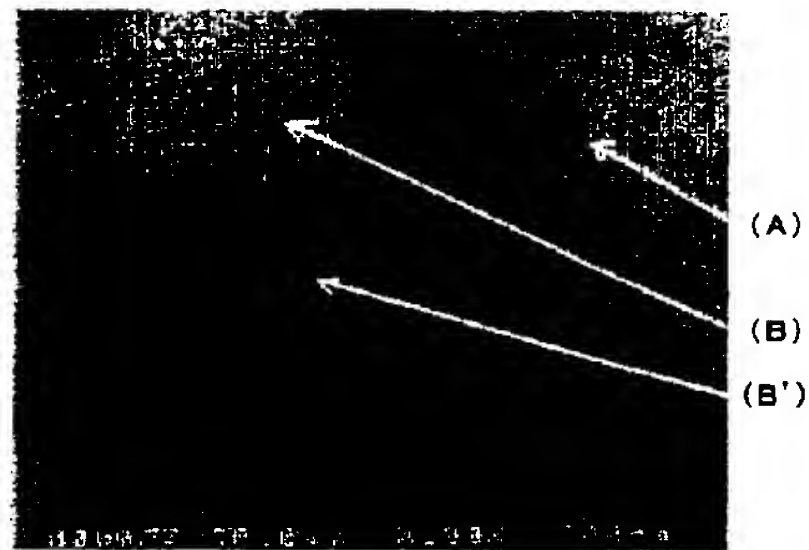
(a)



(b)



【図7】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F 1

テマコード(参考)

C 0 7 C 53/126

C 0 7 C 53/126

59/265

59/265

C 3 0 B 29/66

C 3 0 B 29/66

Fターム(参考) 4G077 AA10 BA01 BF10 CB06 EC01
 4H006 AA02 AC47 AD15 BN10 BS10
 BS70
 4K018 BA01 BA02 BA03 BA04 BA09
 BA13 BA20 BB05 BC09 BC15
 BC29 KA32